

**Laser-engravable flexographic printing element comprises a relief-forming, thermally and/or photochemically crosslinkable elastomer layer including syndiotactic 1,2-polybutadiene binder**

**Patent number:** DE10118987  
**Publication date:** 2002-10-24  
**Inventor:** KACZUN JUERGEN (DE); SCHADEBRODT JENS (DE); HILLER MARGIT (DE)  
**Applicant:** BASF DRUCKSYSTEME GMBH (DE)  
**Classification:**  
- **international:** B41N1/12; B41C1/05  
- **European:** B41N1/12  
**Application number:** DE20011018987 20010418  
**Priority number(s):** DE20011018987 20010418

**Also published as:**

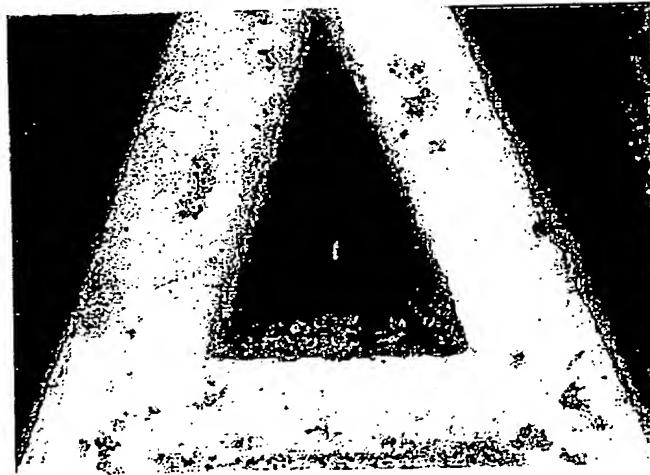
- WO02083418 (A1)
- EP1381511 (A1)
- US2004115562 (A1)
- EP1381511 (B1)

**Report a data error here**

**Abstract of DE10118987**

The invention relates to a laser engravable flexographic printing element, comprising an elastomeric, relief-forming, laser engravable, thermally and/or photochemically cross-linkable layer on a flexible dimensionally stable support. Said elastomeric layer contains as a binding agent at least 5 wt % syndiotactic 1,2-polybutadiene with a 1,2-linked butadiene unit content of between 80 and 100 %, a degree of crystallinity of between 5 and 30 % and an average molar mass of between 20,000 and 300,000 g/mol.

Laser-engravable flexographic printing element comprises a flexible dimensionally stable support bearing a laser-engravable, relief-forming, thermally and/or photochemically crosslinkable elastomer layer in which the binder comprises at least 5 wt.% of syndiotactic polybutadiene (I) with a 1,2-linkage content of 80-100%, a crystallinity of 5-30% and a molecular weight of 20,000-300,000.



Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

**BEST AVAILABLE COPY**



⑯ BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENT- UND  
MARKENAMT

⑯ Offenlegungsschrift  
⑯ DE 101 18 987 A 1

⑯ Int. Cl.<sup>7</sup>:  
B 41 N 1/12  
B 41 C 1/05

⑯ Anmelder:  
BASF Drucksysteme GmbH, 70469 Stuttgart, DE

⑯ Vertreter:  
Patent- und Rechtsanwälte Bardehle, Pagenberg,  
Dost, Altenburg, Geissler, Isenbruck, 68165  
Mannheim

⑯ Erfinder:  
Kaczun, Jürgen, Dr., 67150 Niederkirchen, DE;  
Schadebrodt, Jens, Dr., 55118 Mainz, DE; Hiller,  
Margit, Dr., 97753 Karlstadt, DE

**Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen**

⑯ Lasergravierbare Flexodruckelemente mit reliefbildenden elastomeren Schichten enthaltend syndiotaktisches 1,2,-Polybutadien

⑯ Lasergravierbares Flexodruckelement, umfassend auf einem flexiblen, dimensionsstabilen Träger eine elastomere reliefbildende, lasergravierbare, thermisch und/oder photo-chemisch vernetzbare Schicht, enthaltend als Bindemittel mindestens 5 Gew.-% syndiotaktisches 1,2-Polybutadien mit einem Gehalt an 1,2-verknüpften Butadien-Einheiten von 80 bis 100%, einem Kristallinitätsgrad von 5 bis 30% und einer mittleren Molmasse von 20000 bis 300000 g/mol. Vorzugsweise enthält die elastomere reliefbildende, lasergravierbare Schicht:  
(a) 50 bis 99,9 Gew.-% eines oder mehrerer Bindemittel als Komponente A, bestehend aus  
(a1) 5 bis 100 Gew.-% syndiotaktischem 1,2-Polybutadien mit einem Gehalt an 1,2-verknüpften Butadien-Einheiten von 80 bis 100%, einem Kristallinitätsgrad von 5 bis 30% und einer mittleren Molmasse von 20000 bis 300000 g/mol als Komponente A1, und  
(a2) 0 bis 95 Gew.-% weiteren Bindemitteln als Komponente A2,  
(b) 0,1 bis 30 Gew.-% vernetzende oligomere Weichmacher, die reaktive Gruppen in der Hauptkette und/oder reaktive seitenständige und/oder endständige Gruppen aufweisen, als Komponente B,  
(c) 0 bis 25 Gew.-% ethylenisch ungesättigte Monomere als Komponente C,  
(d) 0 bis 10 Gew.-% Photoinitiatoren und/oder thermisch zerfallende Initiatoren als Komponente D,  
(e) 0 bis 20 Gew.-% Absorber für Laserstrahlung als Komponente E und  
(f) 0 bis 30 Gew.-% weitere übliche Additive als Komponente F.

## Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft lasergravierbare Flexodruckelemente mit reliefbildenden elastomeren Schichten enthaltend syndiotaktisches 1,2-Polybutadien, Verfahren zur Herstellung von Reliefdruckelementen aus den lasergravierbaren Flexodruckelementen sowie die Verwendung von syndiotaktischem 1,2-Polybutadien als Bindemittel in den elastomeren reliefbildenden Schichten.

[0002] Die konventionelle Technik zur Herstellung von Flexodruckplatten durch Auflegen einer photographischen Maske auf ein photopolymeres Aufzeichnungselement, Bestrahlen des Elementes mit aktinischem Licht durch diese Maske sowie Auswaschen der nicht polymerisierten Bereiche des belichteten Elementes mit einer Entwicklerflüssigkeit wird in steigendem Maße durch Techniken ersetzt, bei denen Laser zur Anwendung kommen.

[0003] Bei der Laser-Direktgravur werden Vertiefungen mit Hilfe eines ausreichend leistungsstarken Lasers, insbesondere mittels eines IR-Lasers, direkt in eine dazu geeignete elastomere Schicht eingraviert, wodurch ein zum Drucken geeignetes Relief gebildet wird. Hierzu müssen große Mengen des Materials, aus dem das druckende Relief besteht, entfernt werden. Eine typische Flexodruckplatte ist beispielsweise zwischen 0,5 und 7 mm dick und die nichtdruckenden Vertiefungen in der Platte sind zwischen 0,3 und 3 mm tief. Die Technik der Laser-Direktgravur zur Herstellung von Flexodruckformen hat daher erst in den letzten Jahren mit dem Aufkommen verbesserter Lasersysteme auch wirtschaftliches Interesse gefunden, obwohl die Lasergravur von Gummidruckzylin dern mit CO<sub>2</sub>-Lasern grundsätzlich seit den späten 60er Jahren bekannt ist. Somit ist auch der Bedarf an geeigneten lasergravierbaren Flexodruckelementen als Ausgangsmaterial zur Herstellung von Reliefdruckelementen mittels Lasergravur deutlich größer geworden.

[0004] WO 93/23252 offenbart lasergravierbare, flexographische Druckelemente umfassend auf einem Träger eine lasergravierbare, elastomere Schicht enthaltend mindestens ein thermoplastisches Elastomer als Bindemittel sowie Verfahren zur Herstellung von flexographischen Druckplatten. Dabei wird die lasergravierbare elastomere Schicht thermisch durch Erwärmen oder photochemisch durch Bestrahlen mit aktinischem Licht verstärkt und anschließend das druckende Relief mit einem Laser eingraviert. Als Bindemittel nennt die Schrift Copolymer e von Butadien und Styrol, Copolymer e von Isopren und Styrol, Styrol-Dien-Styrol-Dreiblockcopolymer e wie Polystyrol-Polybutadien-Polystyrol (SBS), Polystyrol-Polyisopren-Polystyrol (SIS) oder Polystyrol-Poly(ethylenbutylen)-Polystyrol (SEBS). Ferner werden allgemein nicht vernetzte Polybutadiene und Polyisoprene genannt.

[0005] EP-A 0 076 588 offenbart photovernetzbare flexographische Druckelemente enthaltend eine Mischung aus 30 bis 70% syndiotaktischem 1,2-Polybutadien mit einem Kristallinitätsgrad von 5 bis 20%, einem Gehalt an 1,2-verknüpften Einheiten von 85% und einem Molgewicht oberhalb 100 000 g/mol und 70 bis 30% cis-1,4-Polyisopren. Die Druckelemente werden durch mit UV-Licht bildmäßig belichtet und durch Auswaschen der unvernetzten Bereiche mit einem organischen Lösungsmittel entwickelt.

[0006] US 4,517,278 offenbart eine flexographische Druckplatte, die aus einer photosensitiven Formmasse schmelzgepresst wird, wobei die Formmasse syndiotaktisches 1,2-Polybutadien (I), das mit der Lösung eines ethylenisch ungesättigten Monomers (II) gequollen ist, und einen Photoinitiator (III) enthält. (I) weist ein mittleres Molekulargewicht von 10 000 bis 300 000 g/mol, einen Gehalt an 1,2-verknüpften Polybutadieneinheiten von mindestens 80% und einen Kristallinitätsgrad von 10 bis 30% auf. (II) ist ein Ester der Methacrylsäure mit einem C<sub>4</sub>-C<sub>20</sub>-Alkanol und (III) ist Benzoin oder ein Benzoinalkylether. Zur Herstellung werden Pellets aus (I) in einer Lösung von (II) gequollen und anschließend in 0,1 bis 10 mm dicke Platten schmelzgepresst. Dieses Verfahren ist nur diskontinuierlich durchführbar und aufwendig.

[0007] Nachteilig an den bekannten Bindemitteln sind die zum Teil langen Belichtungsdauern bei photochemischer Vernetzung der elastomeren reliefbildenden Schichten sowie die nicht immer zufriedenstellende Auflösung und Schärfe der eingravierten druckenden Reliefs.

[0008] Gelöst wird die Aufgabe durch ein lasergravierbares Flexodruckelement, umfassend auf einem flexiblen Träger eine elastomere reliefbildende, lasergravierbare, thermisch oder photochemisch vernetzbare Schicht enthaltend als Bindemittel mindestens 5 Gew.-% syndiotaktisches 1,2-Polybutadien mit einem Gehalt an 1,2-verknüpften Butadien-Einheiten von 80 bis 100%, einem Kristallinitätsgrad von 5 bis 30% und einer mittleren Molmasse von 20 000 bis 300 000 g/mol.

[0009] Unter dem Begriff "lasergravierbar" ist zu verstehen, dass die elastomere reliefbildende Schicht die Eigenschaft besitzt, Laserstrahlung, insbesondere die Strahlung eines IR-Lasers, zu absorbieren, so dass sie an solchen Stellen, an denen sie einem Laserstrahl ausreichender Intensität ausgesetzt ist, entfernt oder zumindest abgelöst wird. Vorzugsweise wird die Schicht dabei, ohne vorher zu schmelzen, verdampft oder thermisch oder oxidativ zerstört, und werden ihre Zersetzungsprodukte in Form von heißen Gasen, Dämpfen, Rauch oder kleinen Partikeln von der Schicht entfernt.

[0010] Die unter Verwendung des speziellen syndiotaktischen 1,2-Polybutadiens als Bindemittel hergestellten elastomeren reliefbildenden Schichten ergeben bei der Lasergravur sehr scharfe und hoch aufgelöste Reliefelemente. Bei der Lasergravur bilden sich keine Schmelzränder, sondern lediglich schwache Ablagerungen, die mechanisch oder durch einfache Nachbehandlung mit Wasser oder Alkohol entfernt werden können. Ferner sind die elastomeren reliefbildenden Schichten durch Bestrahlung mit UV-A-Licht extrem schnell photovernetzbar.

[0011] Die genannten Vorteile werden bereits ohne die Mitverwendung von Additiven wie Weichmachern, ethylenisch ungesättigten, vernetzend wirkenden Monomeren oder Initiatoren in den reliefbildenden elastomeren Schichten erzielt.

[0012] Bevorzugt enthält die reliefbildende elastomere, lasergravierbare Schicht jedoch

[0013] (a) 50 bis 99,9 Gew.-%, bevorzugt 60 bis 85 Gew.-% eines oder mehrere Bindemittel als Komponente A bestehend aus

(a1) 5 bis 100 Gew.-%, bevorzugt 50 bis 85 Gew.-%, syndiotaktischem 1,2-Polybutadien mit einem Gehalt an 1,2-verknüpften Butadien-Einheiten von 80 bis 100%, einem Kristallinitätsgrad von 5 bis 30% und einer mittleren Molmasse von 20 000 bis 300 000 g/mol.

# DE 101 18 987 A 1

leren Molmasse von 20 000 bis 300 000 g/mol als Komponente A1, und  
 (a2) 0 bis 95 Gew.-%, bevorzugt 0 bis 50 Gew.-% weiteren Bindemitteln als Komponente A2,  
 wobei die Summe der Komponenten A1 und A2 100 Gew.-% ergibt,  
 (b) 0,1 bis 30 Gew.-%, bevorzugt 5 bis 20 Gew.-% vernetzende oligomere Weichmacher, die reaktive Gruppen in  
 der Hauptkette und/oder reaktive seitenständige und/oder endständige Gruppen aufweisen als Komponente B,  
 (c) 0 bis 25 Gew.-%, bevorzugt 5 bis 20 Gew.-% ethylenisch ungesättigte Monomere als Komponente C,  
 (d) 0 bis 10 Gew.-%, bevorzugt 0,1 bis 5 Gew.-% Photoinitiatoren und/oder thermisch zerfallende Initiatoren als  
 Komponente D, und  
 (e) 0 bis 20 Gew.-%, bevorzugt 0 bis 10 Gew.-% Absorber für Laserstrahlung als Komponente E,  
 (f) 0 bis 30 Gew.-%, bevorzugt 0 bis 10 Gew.-% weitere übliche Additive als Komponente F.

wobei die Summe der Komponenten A bis F 100 Gew.-% ergibt.

[0013] Als Komponente A1 enthält die elastomere reliefbildende Schicht syndiotaktisches 1,2-Polybutadien mit einem Gehalt an 1,2-verknüpften Butadien-Einheiten von 80 bis 100%, einem Kristallinitätsgrad von 5 bis 30% und einer mittleren Molmasse von 20 000 bis 300 000 g/mol. Bevorzugt beträgt der Gehalt an 1,2-verknüpften Butadien-Einheiten 90 bis 95%, besonders bevorzugt 90 bis 92%, der Kristallinitätsgrad von 10 bis 30%, besonders bevorzugt 15 bis 30% und die mittlere Molmasse von 80 000 bis 200 000 g/mol, besonders bevorzugt von 100 000 bis 150 000.

[0014] Als Komponente A2 enthält die elastomere reliefbildende Schicht gegebenenfalls weitere Bindemittel. Prinzipiell sind sowohl elastomere Bindemittel wie auch thermoplastisch elastomere Bindemittel geeignet. Beispiele für geeignete Bindemittel sind die bekannten Dreiblockcopolymere vom SIS- oder SBS-Typ, die auch ganz oder teilweise hydriert sein können. Es können auch elastomere Polymere vom Ethylen/Propylen/Dien-Typ, Ethylen/Acrylsäure-Kautschuk oder elastomere Polymere auf Basis von Acrylaten bzw. Acrylat-Copolymeren eingesetzt werden. Weitere Beispiele für geeignete Polymere sind in DE-A 22 15 090, EP-A 084851, EP-A 819 984 oder EP-A 553 662 offenbart. Es können auch zwei oder mehr verschiedene weitere Bindemittel eingesetzt werden.

[0015] Als Komponente B enthält die elastomere reliefbildende Schicht vernetzende oligomere Weichmacher, die reaktive Gruppen in der Hauptkette und/oder reaktive seitenständige und/oder endständige Gruppen aufweisen. Geeignete Weichmacher sind beispielsweise Polybutadienöle, Polyisoprenöle, Allylcitrate und weitere Allylgruppen enthaltende synthetische Weichmacher mit einer Viskosität von 500 bis 150 000 mPas bei 25°C, die funktionelle Endgruppen wie OH-Gruppen aufweisen können. Geeignet sind ferner ungesättigte Fettsäuren und deren Derivate, wie Ölsäure, Linolsäure, Linolensäure, Undecansäure, Erucasäure und deren Derivate, beispielsweise deren Ester, sowie ungesättigte Terpene und deren Derivate.

[0016] Als vernetzende oligomere Weichmacher bevorzugt sind die genannten Polybutadienöle und Polyisoprenöle. Diese weisen bevorzugt eine Viskosität von 500 bis 100 000 mPas, besonders bevorzugt von 500 bis 10 000 mPas bei 25°C auf. Geeignet sind beispielsweise Polybutadienöle der Firmen Chemetal, Hüls und Elf Atochem. Diese weisen ein Molekulargewicht von ca. 1000 bis ca. 3000, einen Gehalt an 1,2-verknüpften Einheiten von häufig 40 bis 50%, oft auch nur von ca. 20% oder 1%, einen Flammpunkt von 170°C bis 300°C und eine Viskosität von 700 bis 100 000 mPas bei 25°C auf.

[0017] Durch die Verwendung der vernetzend wirkenden oligomeren Weichmacher werden Schmelzerscheinungen bei der Lasergravur besonders effizient vermieden. Ferner wird ein besonders guter Farbübertrag der druckenden Reliefschichten erreicht, beispielsweise mit wasserbasierten oder alkoholbasierten Druckfarben oder UV-härtbaren Druckfarben.

[0018] Als Komponente C enthält die elastomere reliefbildende Schicht gegebenenfalls ethylenisch ungesättigte Monomere. Die ethylenisch ungesättigten Monomere sind vorteilhaft, aber nicht notwendig, da die elastomere reliefbildende Schicht auch in ihrer Abwesenheit vernetzen kann. Die Monomere sollen mit den Bindemitteln verträglich sein und mindestens eine polymerisierbare, ethylenisch ungesättigte Doppelbindung aufweisen. Geeignete Monomere haben im allgemeinen einen Siedepunkt von mehr als 100°C bei Atmosphärendruck und ein Molekulargewicht von bis zu 3 000 g/mol, vorzugsweise bis zu 2 000 g/mol. Als besonders vorteilhaft haben sich Ester oder Amide der Acrylsäure oder Methacrylsäure mit mono- oder polyfunktionellen Alkoholen, Aminen, Aminoalkoholen oder Hydroxyethern und -estern, Styrol oder substituierte Styrole, Ester der Fumar- oder Maleinsäure oder Allylverbindungen erwiesen. Beispiele für geeignete Monomere sind Butylacrylat, 2-Ethylhexylacrylat, Laurylacrylat, Isobornylmethacrylat, Isodecylmethacrylat, 1,4-Butandioldiacrylat, 1,6-Hexandioldiacrylat, 1,6-Hexandioldimethacrylat, 1,9-Nonandioldiacrylat, Trimethylolpropantriacylat, Dioctylfumarat und N-Dodecylmaleimid. Es können auch Gemische verschiedener Monomere eingesetzt werden.

[0019] Als Komponente D enthält die elastomere reliefbildende Schicht gegebenenfalls Photoinitiatoren und/oder thermisch zerfallende Initiatoren. Die Anwesenheit von Photoinitiatoren ist nicht notwendig, aber vorteilhaft, da die elastomere reliefbildende Schicht auch in Abwesenheit von Photoinitiatoren photochemisch vernetzt werden kann. Soll die elastomere reliefbildende Schicht thermisch vernetzt werden, dann ist die Anwesenheit von thermisch zerfallenden Initiatoren in Mengen von 0,1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die Summe der Komponenten A bis F, im allgemeinen erforderlich. Die elastomere reliefbildende Schicht kann auch photochemisch und thermisch vernetzt werden, wobei als Komponente D Photoinitiatoren und/oder thermisch zerfallende Initiatoren enthalten sein können.

[0020] Geeignete Photoinitiatoren sind Benzoin oder Benzoinderivate, wie Methylbenzoin oder Benzoinether, Benzildervative wie Benzilketale, Acylarylphosphinoxide, Acylarylphosphinsäureester und Mehrkernchinone geeignet, ohne dass die Aufzählung darauf beschränkt sein soll. Bevorzugt werden solche Photoinitiatoren eingesetzt, die eine hohe Absorption zwischen 300 und 450 nm aufweisen.

[0021] Geeignete thermisch zerfallende Initiatoren sind beispielsweise Peroxyester, wie t-Butylperoxyoctoat, t-Amylperoxyoctoat, t-Butylperoxyisobutyrat, t-Butylperoxymaleinsäure, t-Amylperbenzoat, Di-t-butylperoxyphthalat, t-Butylperbenzoat, t-Butylperacetat oder 2,5-Di(benzoylperoxy)-2,5-dimethylhexan, bestimmte Diperoxyketale wie 1,1-Di(t-amylperoxy)cyclohexan, 1,1-Di(t-butylperoxy)cyclohexan, 2,2-Di(t-butylperoxy)butan oder Ethyl-3,3-di(t-butylpe-

# DE 101 18 987 A 1

roxy)butyrat, bestimmte Dialkylperoxide wie Di-t-butylperoxid, t-Butylcumolperoxid, Dicumolperoxid oder 2,5-Di(t-butylperoxy)2,5-dimethylhexan, bestimmte Diacylperoxide wie Dibenzoylperoxid oder Diacetylperoxid, bestimmte t-Alkylhydroperoxide wie t-Butylhydroperoxid, t-Amylhydroperoxid, Pinanhydroperoxid oder Cumolhydroperoxid. Weiterhin geeignet sind auch bestimmte Azoverbindungen wie beispielsweise 1-(t-Butylazo)formamid, 2-(t-Butylazo)isobutyronitril, 1-(t-Butylazo)cyclohexancarbonitril, 2-(t-Butylazo)-2-methylbutanitril, 2,2'-azobis(2-acetoxypropan), 1,1'-Azobis(cyclohexancarbonitril), 2,2'-Azobis(isobutyronitril) oder 2,2'-Azobis(2-methylbutanitril).

[0022] Als Komponente E kann die elastomere reliefbildende Schicht Absorber für Laserstrahlung enthalten. Die Ge- genwart der Absorber ist vorteilhaft, aber nicht notwendig, sofern die Bindemittel bereits Laserstrahlung geeigneter Wellenlänge, beispielsweise die eines CO<sub>2</sub>-Lasers absorbieren. Geeignete Absorber für Laserstrahlung weisen eine hohe Absorption im Bereich der Laserwellenlänge auf. Insbesondere sind Absorber geeignet, die eine hohe Absorption im nahen Infrarot, sowie im längerwelligen VIS-Bereich des elektromagnetischen Spektrums aufweisen. Derartige Absorber eignen sich besonders zur Absorption der Strahlung von leistungsstarken Nd-YAG-Lasern (1064 nm) sowie von IR-Diodenlasern, die typischerweise Wellenlängen zwischen 700 und 900 nm sowie zwischen 1200 und 1600 nm aufweisen.

[0023] Beispiele für geeignete Absorber für Laserstrahlung sind im infraroten Spektralbereich stark absorbierende Farbstoffe wie beispielsweise Phthalocyanine, Naphthalocyanine, Cyanine, Chinone, Metall-Komplex-Farbstoffe wie Dithiolen oder photochrome Farbstoffe.

[0024] Weiterhin geeignete Absorber sind anorganische Pigmente, insbesondere intensiv gefärbte anorganische Pigmente wie beispielsweise Chromoxide, Eisenoxide, Ruß oder metallische Partikel.

[0025] Besonders geeignet als Absorber für Laserstrahlung sind feinteilige Rußsorten mit einer Partikelgröße zwischen 10 und 50 nm.

[0026] Weiterhin besonders geeignete Absorber für Laserstrahlung sind eisenhaltige Feststoffe, insbesondere intensiv gefärbte Eisenoxide. Derartige Eisenoxide sind kommerziell erhältlich und werden üblicherweise als Farbpigmente oder als Pigmente für die magnetische Aufzeichnung eingesetzt. Geeignete Absorber für Laserstrahlung sind beispielsweise FeO, Goethit (alpha-FeOOH), Akaganeit (beta-FeOOH), Lepidokrokit (gamma-FeOOH), Hämatit (alpha-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), Magnetit (gamma-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), Magnetit (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) oder Berthollide. Weiterhin können dotierte Eisenoxide oder Mischoxide von Eisen mit anderen Metallen eingesetzt werden. Beispiele für Mischoxide sind Umbra Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·xMnO<sub>2</sub> oder Fe<sub>x</sub>Al<sub>(1-x)</sub>OOH, insbesondere verschiedene Spinel-schwarz-Pigmente wie Cu<sub>(Cr,Fe)</sub><sub>2</sub>O<sub>4</sub>, Co<sub>(Cr,Fe)</sub><sub>2</sub>O<sub>4</sub> oder Cu<sub>(Cr,Fe,Mn)</sub><sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Beispiele für Dotierungsstoffe sind beispielsweise P, Si, Al, Mg, Zn oder Cr. Derartige Dotierungsstoffe werden im Regelfalle in geringen Mengen im Zuge der Synthese der Oxide zugegeben, um Partikelgröße und Partikelform zu steuern. Die Eisenoxide können auch beschichtet sein. Derartige Beschichtungen können beispielsweise aufgebracht werden, um die Dispergierbarkeit der Partikel zu verbessern. Diese Beschichtungen können beispielsweise aus anorganischen Verbindungen wie SiO<sub>2</sub> und/oder AlOOH bestehen. Es können aber auch organische Beschichtungen, beispielsweise organische Haftvermittler wie Aminopropyl(trimethoxy)silan aufgebracht werden. Besonders geeignet als Absorber für Laserstrahlung sind FeOOH, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sowie Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, ganz besonders bevorzugt ist Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.

[0027] Als Komponente F kann die elastomere reliefbildende Schicht weitere Additive enthalten. Weitere Additive sind nicht vernetzende Weichmacher, Füllstoffe, Farbstoffe, Verträglichkeitsvermittler oder Dispergierhilfsmittel.

[0028] Die erfindungsgemäßen Flexodruckelemente weisen den üblichen Schicht-Aufbau auf und bestehen aus einem flexiblen dimensionsstabilen Träger, gegebenenfalls einer elastomeren Unterschicht, einer oder mehrerer elastomerer reliefbildender, lasergravierbarer Schichten, wobei die verschiedenen Schichten durch Haftsichten verbunden sein können, und einer gegebenenfalls mit einer Entklebungsschicht (Release-layer) beschichteten Schutzfolie.

[0029] Die erfindungsgemäßen Flexodruckelemente umfassen einen flexiblen, dimensionsstabilen Träger. Beispiele geeigneter flexibler dimensionsstabilen Träger für lasergravierbare Flexodruckelemente sind Platten, Folien sowie konische und zylindrische Röhren (sleeves) aus Metallen wie Stahl, Aluminium, Kupfer oder Nickel oder aus Kunststoffen wie Polyethylenterephthalat (PET), Polyethylennapthalat (PEN), Polybutylenterephthalat, Polyamid, Polycarbonat, gegebenenfalls auch Gewebe und Vliese, wie Glasfasergewebe sowie Verbundmaterialien, z. B. aus Glasfasern und Kunststoffen. Als dimensionsstabile Träger kommen vor allem dimensionsstabile Trägerfolien wie beispielsweise Polyesterfolien, insbesondere PET- oder PEN-Folien in Frage.

[0030] Von besonderem Vorteil sind flexible metallische Träger, die so dünn sind, dass sie um Druckzylinder gebogen werden können. Sie sind andererseits aber auch dimensionsstabil und so dick, dass der Träger bei der Produktion des lasergravierbaren Elementes oder der Montage der fertigen Druckplatte auf den Druckzylinder nicht geknickt wird.

[0031] Auf dem Träger liegt, gegebenenfalls auf einer elastomeren Unterschicht, die elastomere reliefbildende, lasergravierbare Schicht vor.

[0032] Die elastomere reliefbildende, lasergravierbare Schicht kann auch mehrschichtig aufgebaut sein. Diese lasergravierbaren, vernetzbaren Teilschichten können von gleicher, in etwa gleicher oder von unterschiedlicher stofflicher Zusammensetzung sein. Ein derartiger mehrschichtiger Aufbau, besonders ein zweischichtiger Aufbau, ist manchmal vorteilhaft, weil dadurch Oberflächeneigenschaften und Schichteigenschaften unabhängig voneinander optimiert werden können, um ein optimales Druckergebnis zu erreichen. Das lasergravierbare Flexodruckelement kann beispielsweise eine dünne lasergravierbare Oberschicht aufweisen, deren Zusammensetzung im Hinblick auf optimale Farübertragung ausgewählt wurde, während die Zusammensetzung der darunter liegenden Schicht im Hinblick auf optimale Härte oder Elastizität ausgewählt wurde.

[0033] Die Dicke der elastomeren reliefbildenden, lasergravierbaren Schicht bzw. aller reliefbildenden Schichten zusammen beträgt im Regelfalle zwischen 0,1 und 7 mm. Die Dicke wird vom Fachmann je nach dem gewünschten Verwendungszweck der Druckplatte gewählt.

[0034] Die erfindungsgemäßen lasergravierbaren Flexodruckelemente können optional weitere Schichten umfassen. Beispielsweise kann sich zwischen dem Träger und der bzw. den lasergravierbaren Schicht(en) eine elastomere Unterschicht befinden, die nicht notwendigerweise lasergravierbar sein muss. Mit einer derartigen Unterschicht können die mechanischen Eigenschaften der Reliefdruckplatten verändert werden, ohne dass die Eigenschaften der eigentlichen druckenden Reliefschicht beeinflusst werden. Dem gleichen Zweck dienen sogenannte elastische Unterbauten, die sich

# DE 101 18 987 A 1

auf der zur lasergravierbaren Schicht entgegengesetzten Seite des dimensionsstabilen Trägers befinden.

[0035] Weitere Schichten können Haftsichten sein, die den Träger mit darüber liegenden Schichten oder verschiedene Schichten untereinander verbinden.

[0036] Des weiteren kann das lasergravierbare Flexodruckelement gegen mechanische Beschädigung durch eine, beispielsweise aus PET bestehende Schutzfolie geschützt werden, die sich auf der jeweils obersten Schicht befindet, und die jeweils vor dem Gravieren mit Lasern entfernt wird. Die Schutzfolie kann zur Erleichterung des Abziehens auch silikonisiert oder mit einer geeigneten Entklebeschicht versehen sein.

[0037] Das lasergravierbare Flexodruckelement kann beispielsweise durch Lösen bzw. Dispergieren aller Komponenten in einem geeigneten Lösemittel und Aufgießen auf einen Träger hergestellt werden. Bei mehrschichtigen Elementen können in an sich bekannter Art und Weise mehrere Schichten aufeinander gegossen werden. Alternativ können die Einzelschichten beispielsweise auf temporäre Träger gegossen und die Schichten anschließend durch Kaschieren miteinander verbunden werden. Insbesondere photochemisch vernetzbare Systeme können durch Extrudieren und/oder Kalandrieren hergestellt werden. Diese Technik kann prinzipiell auch für thermisch vernetzbare Systeme eingesetzt werden, sofern nur solche Komponenten eingesetzt werden, die bei der Prozessstemperatur noch nicht vernetzen.

[0038] Aus den erfundungsgemäßen lasergravierbaren Flexodruckelementen werden durch thermische und/oder photochemische Vernetzung der elastomeren reliefbildenden Schicht und Eingravieren eines druckenden Reliefs Reliefdruckelemente erhalten.

[0039] Gegenstand der Erfindung ist somit auch ein Verfahren zur Herstellung eines Reliefdruckelements mit den Schritten

- (i) thermische oder photochemische Vernetzung der elastomeren reliefbildenden Schicht des erfundungsgemäßen Flexodruckelements, und
- (ii) Eingravieren des erfundungsgemäßen druckenden Reliefs in die vernetzte, elastomere reliefbildende Schicht mittels eines Lasers.

[0040] Die elastomere reliefbildende, lasergravierbare Schicht ist photochemisch und/oder thermisch vernetzbar. Die photochemische Vernetzung erfolgt insbesondere durch Bestrahlung mit kurzwelligem sichtbarem oder langwelligem ultraviolettem Licht. Naturgemäß ist aber auch Strahlung höherer Energie, wie kurzwelliges UV-Licht oder Röntgenstrahlung, oder – bei geeigneter Sensibilisierung – auch längerwelliges Licht prinzipiell geeignet. Insbesondere eignet sich auch Elektronenstrahlung zur Vernetzung.

[0041] Mit den erfundungsgemäßen lasergravierbaren Flexodruckelementen werden besonders niedrige Bestrahlungszeiten für die photochemische Vernetzung realisiert. Diese kann erfundungsgemäß nur 10 s bis 5 min gegenüber 5 bis 30 min unter Verwendung von Materialien nach dem Stand der Technik betragen.

[0042] Die thermische Vernetzung wird im allgemeinen durch Erwärmung des Flexodruckelements auf Temperaturen von um allgemeinen 80 bis 220°C, vorzugsweise 120 bis 200°C über einen Zeitraum von 2 bis 30 min bewirkt.

[0043] Zur Lasergravur eignen sich insbesondere CO<sub>2</sub>-Laser mit einer Wellenlänge von 10640 nm, aber auch Nd-YAG-Laser (1064 nm) und IR-Diodenlaser bzw. Festkörperlaser, die typischerweise Wellenlängen zwischen 700 und 900 nm sowie zwischen 1200 und 1600 nm aufweisen. Es können aber auch Laser mit kürzeren Wellenlängen eingesetzt werden, vorausgesetzt der Laser weist eine ausreichende Intensität auf. Beispielsweise kann auch ein frequenzverdopelter (532 nm) oder frequenzverdreifachter (355 nm) Nd-YAG-Laser eingesetzt werden oder auch Eximerlaser (z. B. 248 nm). Die einzugravierende Bildinformation wird direkt aus dem Lay-Out-Computersystem zur Laserapparatur übertragen. Die Laser können entweder kontinuierlich oder gepulst betrieben werden.

[0044] Die Reliefschicht wird sehr vollständig durch den Laser entfernt, so dass eine intensive Nachreinigung im Regelfalle nicht notwendig ist. Falls gewünscht, kann die erhaltene Druckplatte aber noch nachgereinigt werden. Durch einen solchen Reinigungsschritt werden losgelöste, aber eventuell noch nicht vollständig von der Plattenoberfläche entfernte Schichtbestandteile entfernt. Im Regelfalle ist einfache Behandlung mit Wasser oder Methanol völlig ausreichend.

[0045] Die Erfindung wird durch die nachstehenden Beispiele näher erläutert

## Beispiele 1–6 und Vergleichsbeispiele A und B

50

### Einsatzstoffe

Kraton® D-1161: SIS-Blockcopolymer von Kraton Polymers (Bindemittel)

55

Kraton® D-1102: SIS-Blockcopolymer von Kraton Polymers (Bindemittel)

JSR RB 8101: syndiotakt. 1,2-Polybutadien mit 90% 1,2-Einheiten, einem Kristallinitätsgrad von ca. 15% und einem mittleren Molekulargewicht von etwa 120 000 g/mol von JSR (Bindemittel)

Lithene® PH: Oligomeres Polybutadienöl mit einem mittleren Molekulargewicht von ca. 2600 g/mol der Chemetall GmbH (Weichmacher)

60

Laurylacrylat: (vernetzendes Monomer)

1,6-Hexandioldiacrylat: (vernetzendes Monomer)

1,6-Hexandioldivinylether: (vernetzendes Monomer)

Plastomoll® DNA: Diisononyladipat

Lucirin® BDK: Benzildimethylketal der BASF AG (Photoinitiator)

Dicumylperoxid (thermischer Initiator)

65

Kerobit® TBK: 2,6-Di-tert.-butyl-p-kresol von Raschig (Stabilisator)

Printex® A: feinteiliger Ruß von Degussa-Hüls (Laserstrahlung absorbierendes Material)

Toluol (Lösungsmittel)

# DE 101 18 987 A 1

## Beispiel 1

[0046] 124 g JSR RB 810, 16 g Lithene PH, 16 g Laurylacrylat, 2,4 g Lucirin® BDK und 1,6 g Kerobit® TBK werden bei 110°C in 240 g Toluol gelöst. Die erhaltene homogene Lösung wird auf 70°C abgekühlt und mit Hilfe eines Rakelmessers so auf mehrere transparente PET-Folien aufgebracht, dass eine homogene Trockenschichtdicke von jeweils 1,20 mm erhalten wird. Die so hergestellten Schichten werden zunächst für 18 Stunden bei 25°C und schließlich für 3 Stunden bei 50°C getrocknet. Anschließend werden die getrockneten Schichten jeweils auf ein gleichgroßes Stück einer zweiten PET-Folie kaschiert. Nach einer Lagerzeit von einem Tag wird die Schicht photochemisch wie oben erläutert vernetzt und wie unten beschrieben charakterisiert.

10

## Beispiel 2

[0047] Analog dem in Beispiel 1 beschriebenen Verfahren werden Schichten hergestellt, mit dem Unterschied, dass 116 g JSR RB 810, 24 g Lithene PH, 16 g Laurylacrylat, 2,4 g Lucirin® BDK und 1,6 g Kerobit® TBK bei 110°C in 240 g Toluol gelöst werden.

15

## Beispiel 3

[0048] Analog dem in Beispiel 1 beschriebenen Verfahren werden Schichten hergestellt, mit dem Unterschied, dass 20 116 g JSR 810, 16 g Lithene PH, 16 g Laurylacrylat, 8 g Hexandioldiacrylat, 2,4 g Lucirin® BDK und 1,6 g Kerobit® TBK bei 110°C in 240 g Toluol gelöst werden.

## Beispiel 4

25 [0049] Analog dem in Beispiel 1 beschriebenen Verfahren werden Schichten hergestellt, mit dem Unterschied, dass 108 g JSR RB 810, 16 g Lithene PH, 24 g Hexandioldivinylether, 8 g Hexandioldiacrylat, 2,4 g Lucirin® BDK und 1,6 g Kerobit® TBK bei 110°C in 240 g Toluol gelöst werden.

30

## Beispiel 5

[0050] Analog dem in Beispiel 1 beschriebenen Verfahren werden Schichten hergestellt, mit dem Unterschied, dass 92 g JSR RB 810, 32 g Kraton® D-1161, 16 g Lithene PH, 8 g Laurylacrylat, 8 g Hexandioldiacrylat, 2,4 g Lucirin® BDK und 1,6 g Kerobit® TBK bei 110°C in 240 g Toluol gelöst werden.

35

## Beispiel 6

[0051] 108,8 g JSR RB 810, 16 g Plastomoll® DNA, 16 g Lithene PH und 1,6 g Kerobit® TBK und 16 g Printex® A werden in einem Laborkneter bei einer Vorgabentemperatur von 100°C 15 Minuten geknetet.

[0052] Der so erhaltene Compound (158,4 g) wird bei 110°C in 240 g Toluol gelöst. Nach dem Abkühlen der Lösung 40 auf 60°C werden 1,6 g Dicumylperoxid hinzugefügt. Nach Homogenisierung durch Röhren wird die erhaltene Lösung mit Hilfe eines Rakelmessers so auf mehrere transparente PET-Folien aufgebracht, dass eine homogene Trockenschichtdicke von jeweils 1,20 mm erhalten wird. Die so hergestellten Schichten werden zunächst für 18 Stunden bei 25°C und schließlich für 3 Stunden bei 50°C getrocknet. Anschließend werden die getrockneten Schichten jeweils auf ein gleichgroßes Stück einer zweiten PET-Folie kaschiert. Nach einer Lagerzeit von einem Tag wird die Schicht 15 Minuten bei 45 160°C thermisch vernetzt und wie unten beschrieben charakterisiert.

45

## Vergleichsbeispiel A

[0053] 124 g Kraton® D-1161, 16 g Lithene® PH, 16 g Laurylacrylat, 2,4 g Lucirin® BDK und 1,6 g Kerobit® TBK 50 werden bei 110°C in 240 g Toluol gelöst. Die erhaltene homogene Lösung wird auf 70°C abgekühlt und mit Hilfe eines Rakelmessers so auf mehrere transparente PET-Folien aufgebracht, dass eine homogene Trockenschichtdicke von jeweils 1,20 mm erhalten wird. Die so hergestellten Schichten werden zunächst für 18 Stunden bei 25°C und schließlich für 3 Stunden bei 50°C getrocknet. Anschließend werden die getrockneten Schichten jeweils auf ein gleichgroßes Stück einer zweiten PET-Folie kaschiert. Nach einer Lagerzeit von einem Tag wird die Schicht photochemisch nach der oben 55 erläuterten Verfahrensweise vernetzt und wie unten beschrieben charakterisiert.

## Vergleichsbeispiel B

[0054] Analog dem in Vergleichsbeispiel A beschriebenen Verfahren werden Schichten hergestellt, mit dem Unterschied, dass 124 g Kraton® D-1161, 16 g Lithene® PH, 16 g Laurylacrylat, 2,4 g Lucirin® BDK und 1,6 g Kerobit® TK bei 110°C in 240 g Toluol gelöst werden.

65

## Vernetzung

## Photochemische Vernetzung

[0055] Die photochemische Vernetzung der beschriebenen Beispieldschichten wurde mit einem nyloflex® F III-Belichter der BASF Drucksysteme GmbH vorgenommen, indem zunächst die transparente PET-Schutzfolie entfernt wurde und

# DE 101 18 987 A 1

anschließend für die jeweilige Dauer der Belichtungsreihe mit UVA-Licht vollflächig ohne Vakuum bestrahlt wurde.

## Thermische Vernetzung

[0056] Zur thermischen Vernetzung wurde zunächst die transparente PET-Schutzfolie entfernt und die Schicht anschließend für die Dauer der Vernetzung bei der gewählten Temperatur ohne Inertisierung erhitzt. 5

## Dauer der Vernetzung

[0057] Die aus den Beispielen und Vergleichsbeispielen erhaltenen Schichten wurden jeweils in Schritten von einer Minute Vernetzungsdauer photochemisch bzw. thermisch vernetzt. Durch mechanische Messungen an einem Zugdehnungsmessgerät Typ 1435 (Zwick GmbH & Co.) wurde diejenige Belichtungszeit, bei welcher die Bruchspannung maximal war, als optimale Vernetzungsdauer  $t_{opt}$  ermittelt und für alle Beispiele und Vergleichsbeispiele eine unvernetzte Schicht mit dieser optimalen Vernetzungsdauer vernetzt. Von den so vernetzten Schichten sowie den entsprechenden unvernetzten Schichten als Referenz wurden folgende Eigenschaften bestimmt: 10

- Reißkraft und Reißdehnung bei optimaler Vernetzungsdauer (mit Zugdehnungsmessgerät Typ 1435, Zwick GmbH & Co.)
- Härte nach DIN 53505 in °Shore A (mit Härtemessgerät Typ U 72/80E, Heinrich Bareiss Prüfgerätebau GmbH)

[0058] Die Vernetzungsbedingungen (optimale Vernetzungsdauer  $t_{opt}$  und Vernetzungstyp) und die erhaltenen Messwerte sind in Tabelle 1 zusammengestellt. 20

Tabelle 1

Bsp. Nr	Vernetzungs- methode	Vernetzungs- bedingungen		Reißkraft [MPa]		Reißdehnung [%]		mech. Härte [°Shore A]	
		$t_{opt}$ [min]	Art	U*	V**	U	V	U	V
A	photochemisch	5	UVA	1,4	3,6	2000	1000	< 30	32
B	photochemisch	5	UVA	2,8	8,5	1040	1080	47	59
1	photochemisch	1	UVA	5,2	4,0	1230	250	50	62
2	photochemisch	1	UVA	4,5	3,3	1150	250	48	60
3	photochemisch	1	UVA	4,3	3,3	1130	100	48	68
4	photochemisch	1	UVA	6,1	10,8	1130	760	46	66
5	photochemisch	1	UVA	2,9	7,1	1000	250	44	67
6	thermisch	5	160°C	4,7	6,1	700	590	50	64

\*U = unvernetzt

\*\*V = vernetzt

## Lasergravurversuche

[0059] Für die Lasergravurversuche wurde eine Laseranlage mit rotierender Außentrommel eingesetzt (Meridian Fitness, Fa. ALE), die mit einem CO<sub>2</sub>-Laser mit 250 W Ausgangsleistung ausgerüstet war. Der Laserstrahl wurde auf einen Durchmesser von 20 µm fokussiert. Die zu gravierenden Flexodruckelemente wurden mit Klebeband auf die Trommel geklebt und die Trommel auf 250 U/min beschleunigt. 55

[0060] Zur Beurteilung des Lasergravurergebnisses wurde jeweils der Buchstabe A (Schriftart Helvetica, Schriftgröße 24 pt) als Positiv in das vernetzte Material eingraviert. Die Auflösung betrug 1270 dpi. Zur Beurteilung der Qualität wurde ein Ausschnitt des eingravierten Buchstabens A durch ein Lichtmikroskop bei 32-facher Vergrößerung fotografisch abgebildet. Weiterhin wurden zwei Linien der Breite 20 µm in einem Abstand von 20 µm in das jeweilige Material eingraviert. Von den Negativlinienpaaren wurden rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen angefertigt.

[0061] Für beide Elemente (Buchstabe A und Negativlinienpaar) wurden jeweils 3 Merkmale auf einer Notenskala von 1–5 beurteilt. 60

## RS Randschärfe (Schärfe der Oberflächenränder)

1: Keine Unregelmäßigkeiten oder Ausbrüche

2: Nur vereinzelt Wellenbildung oder Ausbrüche

# DE 101 18 987 A 1

3: Wiederholte Ausbrüche und Deformationen mit geringer Amplitude

4: Zahlreiche Unregelmäßigkeiten, Ausbrüche, Verformungen

5: Keine randscharfen Abschnitte vorhanden, Konturen nicht erkennbar

5 TD Tiefendefinition (Form und Gleichmäßigkeit der Reliefstellen)

1: Tiefen scharf begrenzt, gleichförmige Flanken

2: Tiefen leicht deformiert, Flanken schwach gefurcht

3: Wiederholte Deformationen der Tiefen, Flanken gefurcht oder verschwommen

10 4: Tiefen häufig deformiert, Flanken unregelmäßig und stark gefurcht

5: Keine Tiefendefinition, Tiefen zugesetzt oder uneinheitlich verschmolzen

OG Oberflächengüte (Qualität der Reliefoberfläche)

15 1: Keine Ablagerungen auf der Oberfläche erkennbar

2: Wenige Ablagerungen auf der Oberfläche, nur einzelne Partikel

3: Wiederholte Ablagerungen und Rückstände

4: Zahlreiche Ablagerungen und Rückstände, Verklumpungen und Anhäufungen

5: Oberfläche durchgehend verschmutzt, zerschmolzen, überhäuft mit Ablagerungen

20 [0062] Die Fig. 1.1-1.8 und 2.1-2.8 zeigen die der Beurteilung zugrunde liegenden fotografischen sowie rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen.

[0063] Es zeigen:

[0064] Fig. 1.1 eine fotografische Aufnahme des "A"-Auschnitts - Beispiel 1

25 [0065] Fig. 1.2 eine fotografische Aufnahme des "A"-Auschnitts - Beispiel 2

[0066] Fig. 1.3 eine fotografische Aufnahme des "A"-Auschnitts - Beispiel 3

[0067] Fig. 1.4 eine fotografische Aufnahme des "A"-Auschnitts - Beispiel 4

[0068] Fig. 1.5 eine fotografische Aufnahme des "A"-Auschnitts - Beispiel 5

[0069] Fig. 1.6 eine fotografische Aufnahme des "A"-Auschnitts - Beispiel 6

30 [0070] Fig. 1.7 eine fotografische Aufnahme des "A"-Auschnitts - Vergleichsbeispiel A

[0071] Fig. 1.8 eine fotografische Aufnahme des "A"-Auschnitts - Vergleichsbeispiel B

[0072] Fig. 2.1 eine REM-Aufnahme des Negativlinienpaares - Beispiel 1

[0073] Fig. 2.2 eine REM-Aufnahme des Negativlinienpaares - Beispiel 2

[0074] Fig. 2.3 eine REM-Aufnahme des Negativlinienpaares - Beispiel 3

35 [0075] Fig. 2.4 eine REM-Aufnahme des Negativlinienpaares - Beispiel 4

[0076] Fig. 2.5 eine REM-Aufnahme des Negativlinienpaares - Beispiel 5

[0077] Fig. 2.6 eine REM-Aufnahme des Negativlinienpaares - Beispiel 6

[0078] Fig. 2.7 eine REM-Aufnahme des Negativlinienpaares - Vergleichsbeispiel A

[0079] Fig. 2.8 eine REM-Aufnahme des Negativlinienpaares - Vergleichsbeispiel B

40 [0080] In Tabelle 2 sind die Beurteilungen der genannten Merkmale sowie das arithmetische Mittel aller Merkmale zusammengestellt.

Tabelle 2

Beispiel Nr.	Buchstabe A nach Abb. 1.x			Negativlinienpaar nach Abb. 2.x			Durchschnitt über alle Merkmale
	RS	TD	OG	RS	TD	OG	
	1	2	2	1	1	1	2
2	1	1	2	1	2	1	1,3
3	1	2	1	2	3	3	2,0
4	2	1	2	2	3	2	2,0
5	1	1	2	2	3	2	1,8
6	1	3	2	3	4	3	2,7
A	5	5	5	5	5	4	4,8
B	4	3	4	5	4	4	4,0

65 [0081] Anhand der beurteilten Merkmale lässt sich die überlegene Qualität der mittels Lasergravur erzeugten Reliefelemente bei Flexodruckelementen basierend auf syndiotaktischem 1,2-Polybutadien (Beispiele) im Vergleich zu herkömmlichen Flexodruckelementen (Vergleichsbeispiele) erkennen. In allen Erfindungsbeispielen können feinste Reliefelemente wie die gezeigten Negativlinienpaare in hoher Güte abgebildet werden. Weiterhin ist die Qualität von größeren

# DE 101 18 987 A 1

eingravierten Reliefelemente, wie beispielhaft am Ausschnitt des Buchstabens A gezeigt, bei Flexodruckelementen auf Basis von syndiotaktischem 1,2-Polybutadien deutlich besser, da starke Schmelzerscheinungen oder Materialablagerungen auf der druckenden Oberfläche vermieden werden.

## Patentansprüche

5

1. **Lasergravierbares Flexodruckelement**, umfassend auf einem flexiblen, dimensionsstabilen Träger eine elastomere reliefbildende, lasergravierbare, thermisch und/oder photochemisch vernetzbare Schicht enthaltend als Bindemittel mindestens 5 Gew.-% syndiotaktisches 1,2-Polybutadien mit einem Gehalt an 1,2-verknüpften Butadien-Einheiten von 80 bis 100%, einem Kristallinitätsgrad von 5 bis 30% und einer mittleren Molmasse von 20 000 bis 300 000 g/mol. 10
2. Lasergravierbares Flexodruckelement nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die elastomere reliefbildende, lasergravierbare Schicht enthält:
  - (a) 50 bis 99,9 Gew.-% eines oder mehrere Bindemittel als Komponente A bestehend aus
    - (a1) 5 bis 100 Gew.-% syndiotaktischem 1,2-Polybutadien mit einem Gehalt an 1,2-verknüpften Butadien-Einheiten von 80 bis 100%, einem Kristallinitätsgrad von 5 bis 30% und einer mittleren Molmasse von 20 000 bis 300 000 g/mol als Komponente A1, und
    - (a2) 0 bis 95 Gew.-% weiteren Bindemitteln als Komponente A2, wobei die Summe der Komponenten A1 und A2 100 Gew.-% ergibt.
  - (b) 0,1 bis 30 Gew.-% vernetzende oligomere Weichmacher, die reaktive Gruppen in der Hauptkette und/oder reaktive seitenständige und/oder endständige Gruppen aufweisen, als Komponente B,
  - (c) 0 bis 25 Gew.-% ethylenisch ungesättigte Monomere als Komponente C,
  - (d) 0 bis 10 Gew.-% Photoinitiatoren und/oder thermisch zerfallende Initiatoren als Komponente D,
  - (e) 0 bis 20 Gew.-% Absorber für Laserstrahlung als Komponente E, und
  - (f) 0 bis 30 Gew.-% weitere übliche Additive als Komponente F,25 wobei die Summe der Komponenten A bis F 100 Gew.-% ergibt.
3. Lasergravierbares Flexodruckelement nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Komponente B ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Polybutadienölen, Polyisoprenölen oder Alkylgruppen enthaltenden Weichmachern, die funktionelle Endgruppen aufweisen können, mit einer Viskosität von 500 bis 150 000 mPas bei 25°C. 30
4. Lasergravierbares Flexodruckelement nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Komponente B ein Polybutadienöl mit einer Viskosität von 500 bis 100 000 mPas bei 25°C ist.
5. Verfahren zur Herstellung eines Reliefdruckelements mit den Schritten
  - (i) thermische oder photochemische Vernetzung der elastomeren reliefbildenden Schicht eines Flexodruckelements, wie es in einem der Ansprüche 1 bis 4 definiert ist, und
  - (ii) Eingravieren eines druckenden Reliefs in die vernetzte, elastomere reliefbildende Schicht mittels eines Lasers.35
6. Verwendung von syndiotaktischem 1,2-Polybutadien mit einem Gehalt an 1,2-verknüpften Butadien-Einheiten von 80 bis 100%, einem Kristallinitätsgrad von 5 bis 30% und einer mittleren Molmasse von 20 000 bis 300 000 g/mol als Bindemittel in elastomeren reliefbildenden Schichten lasergravierbarer Druckelemente. 40

Hierzu 8 Seite(n) Zeichnungen

45

50

55

60

65

- Leerseite -



Fig. 1.1



Fig. 1.2



Fig. 1.3



Fig. 1.4

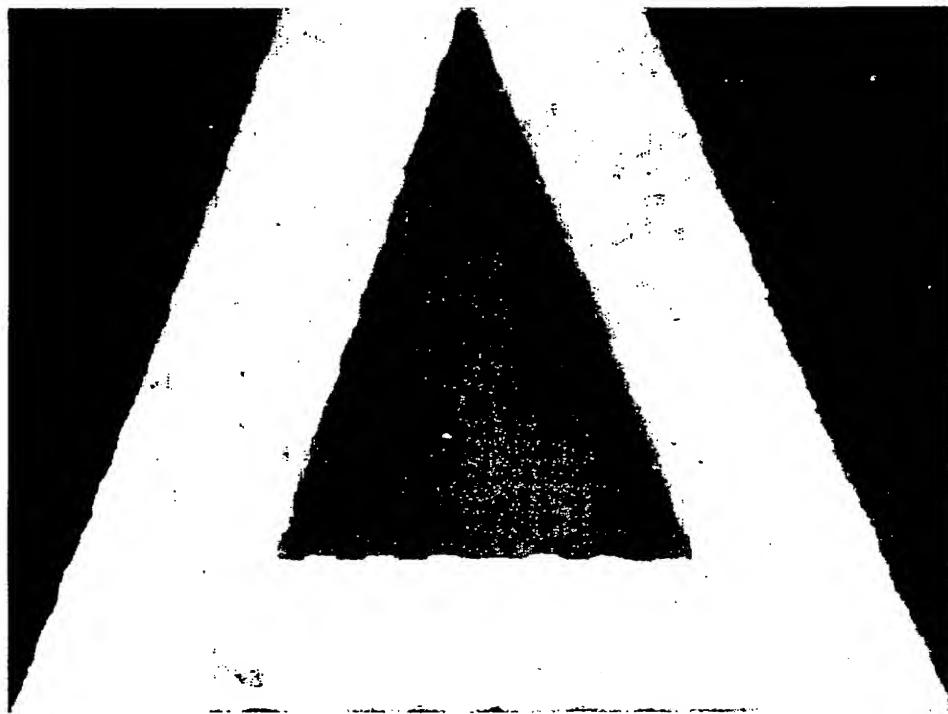


Fig. 1.5



Fig. 1.6



Fig. 1.7



Fig. 1.8

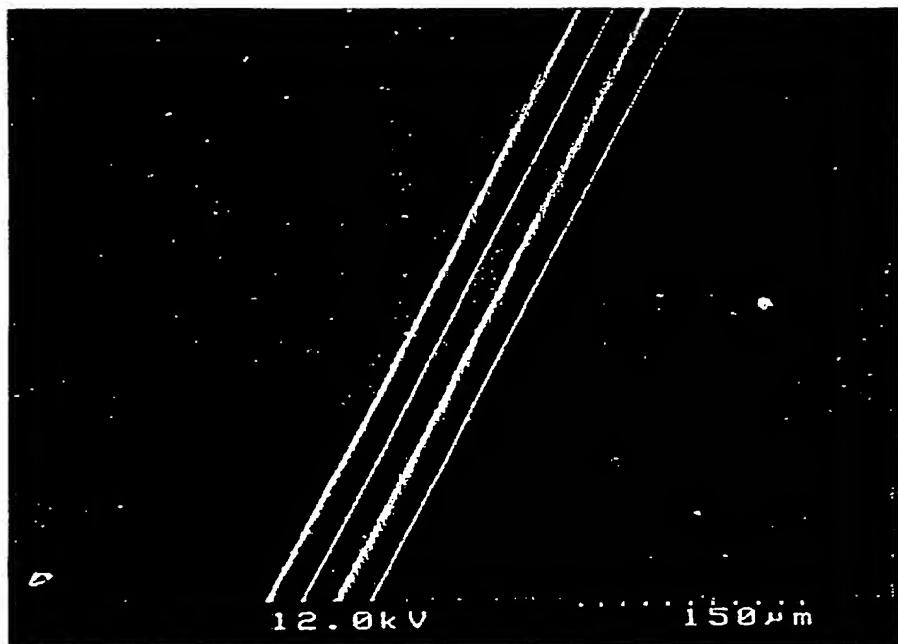


Fig. 2.1

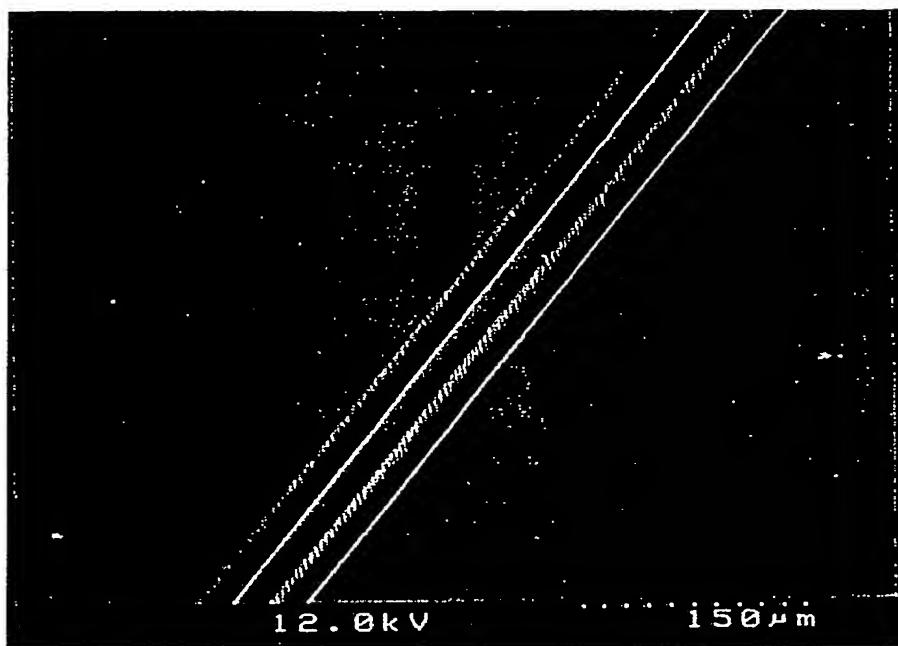


Fig. 2.2

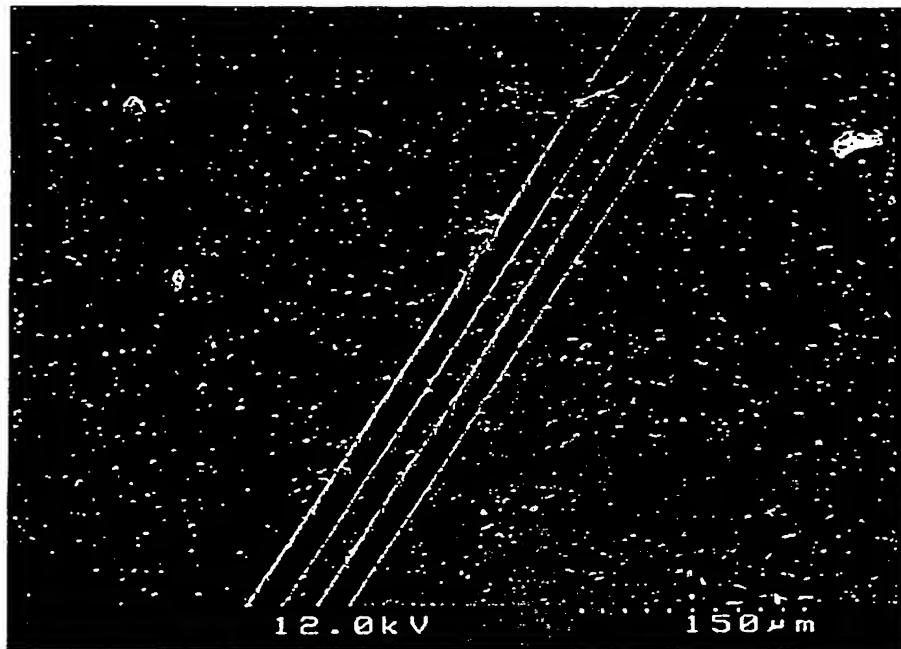


Fig. 2.3

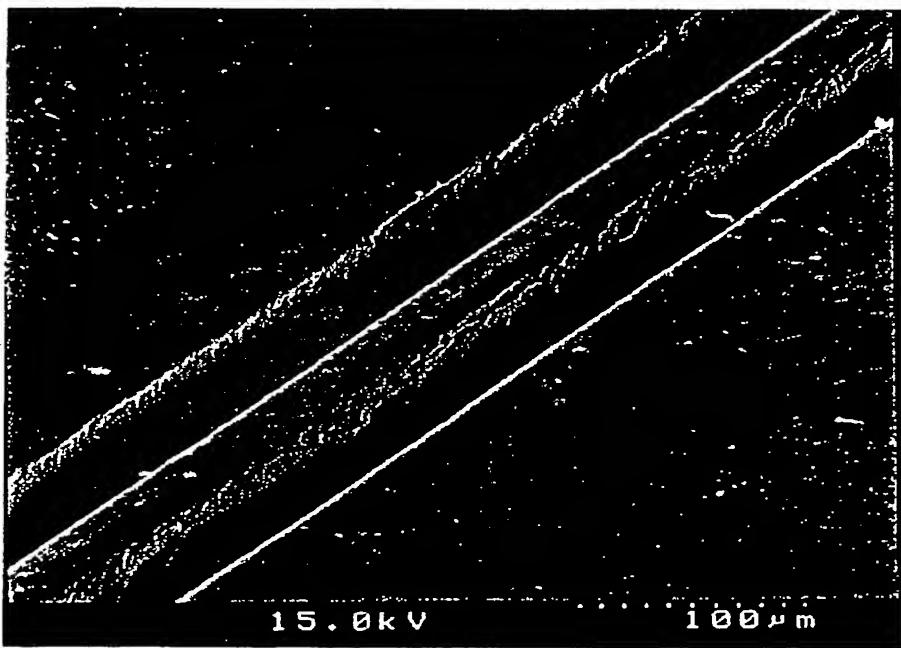


Fig. 2.4

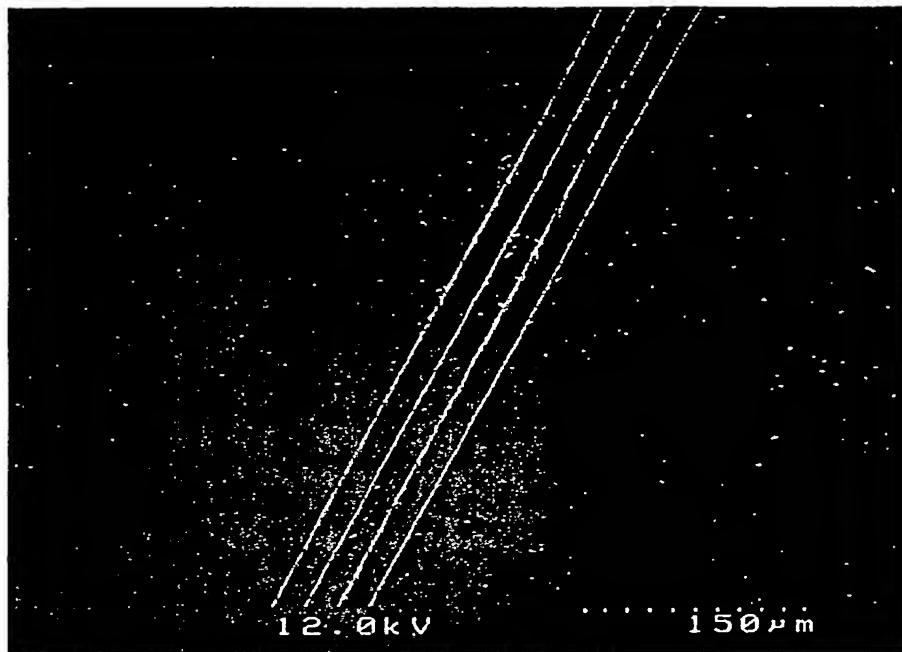


Fig. 2.5

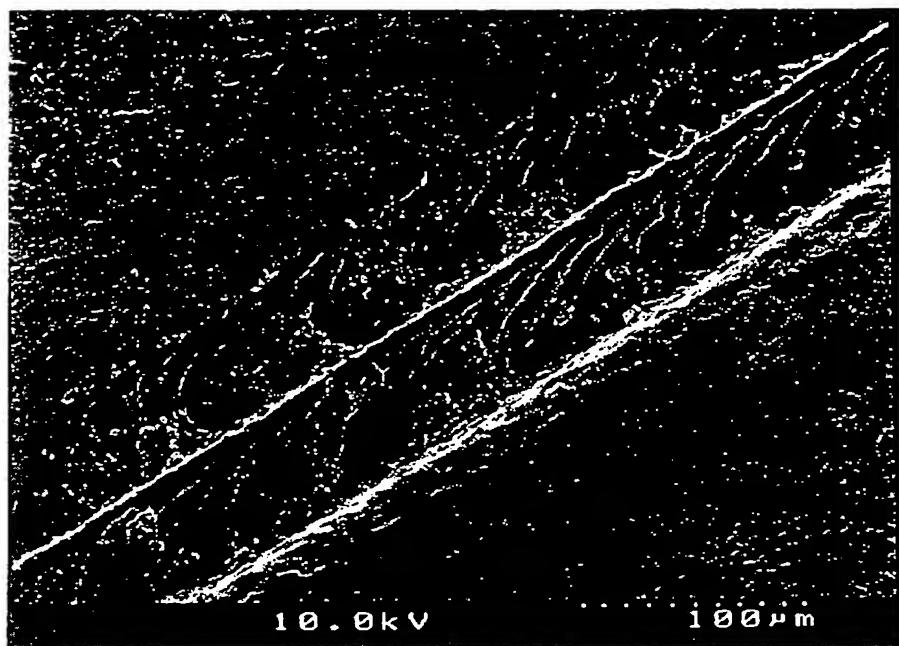


Fig. 2.6

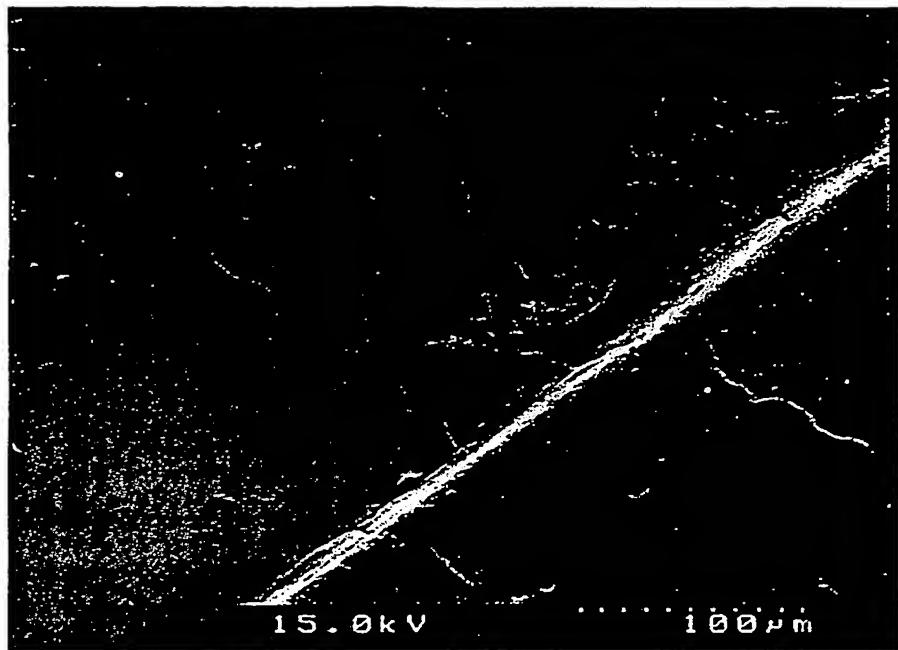


Fig. 2.7

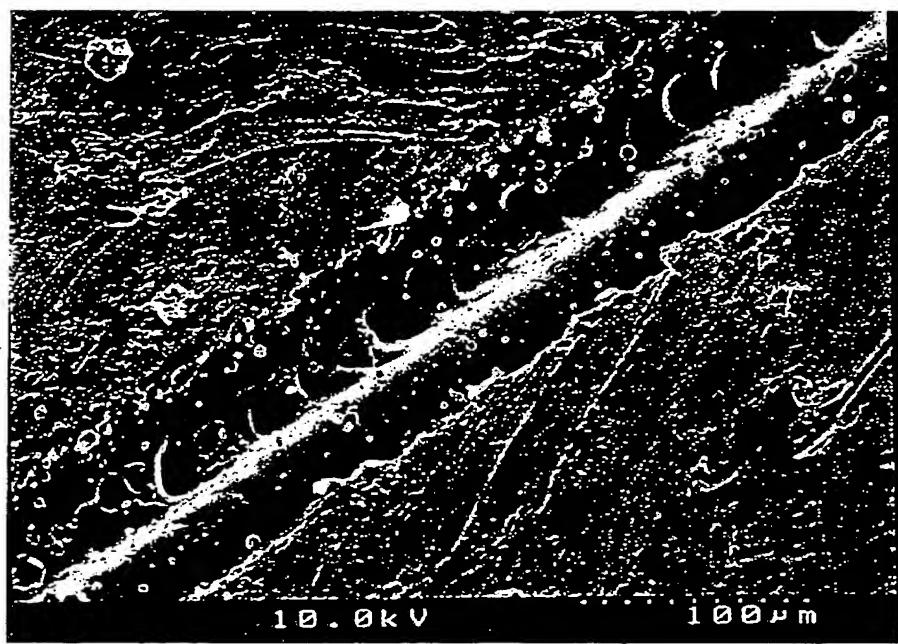


Fig. 2.8

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

**BLACK BORDERS**

**IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**

**FADED TEXT OR DRAWING**

**BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**

**SKEWED/SLANTED IMAGES**

**COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**

**GRAY SCALE DOCUMENTS**

**LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**

**REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**

**OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**